

References

- Becker, P. J. & Coppens, P. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, 417–425.
- Bhargava, M. K. & Schubert, K. (1974). *J. Less Common Met.* **38**, 177–185.
- Blanc, E., Schwarzenbach, D. & Flack, H. D. (1991). *J. Appl. Cryst.* **24**, 1035–1041.
- Corby, R. N. & Black, P. J. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 3468–3475.
- Gelato, L. M. & Parthé, E. (1987). *J. Appl. Cryst.* **20**, 139–143.
- German, N. V., Belskii, V. K., Yanson, T. I. & Zarechnyuk, O. S. (1989). *Kristallografiya*, **34**, 735–737.
- German, N. V., Zarechnyuk, O. S., Ventskovskii, A. V., Yanson, T. I., Lizogub, V. A. & Manyako, M. B. (1991). *Visn. L'viv. Derzh. Univ. Ser. Khim.* **31**, 8–10.
- German, N. V., Zavodnik, V. E., Yanson, T. I. & Zarechnyuk, O. S. (1989). *Kristallografiya*, **34**, 738–739.
- Gueneau, C., Servant, C., d'Yvoire, F. & Rodier, N. (1995a). *Acta Cryst.* **C51**, 177–179.
- Gueneau, C., Servant, C., d'Yvoire, F. & Rodier, N. (1995b). *Acta Cryst.* **C51**, 2461–2464.
- Hall, S. R., Flack, H. D. & Stewart, J. M. (1992). Editors. *Xtal3.2 Reference Manual*. Universities of Western Australia, Australia, Geneva, Switzerland, and Maryland, USA.
- Jaeniche, W. (1936). *Alum. Arch.* pp. 1–21.
- Stoe & Cie (1991). *DIF4. Diffractometer Control Program*. Version 7.08. Stoe & Cie, Darmstadt, Germany.
- Takeda, H. P. & Mutuzaki, K. (1940). *Tetsu To Hagane*, **26**, 335–361.

Acta Cryst. (1996). **C52**, 2967–2969

La Phase Monoclinique $\text{Li}_2\text{Nb}_{0,5}\text{In}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$

X. CIEREN, S. JAULMES, J. ANGENAULT, J. C. COUTURIER
ET M. QUARTON

*Cristallographie du Solide, CNRS-URA 1388, Université
Pierre et Marie Curie, 4 Place Jussieu, 75252 Paris
CEDEX 05, France*

(Reçu le 28 mars 1996, accepté le 19 juin 1996)

Abstract

The crystallographic characterization of dilithium niobium–indium triphosphate reveals independent PO_4 tetrahedra and distorted MO_6 octahedra with a statistical distribution of Nb and In atoms of $M = (\text{Nb} + 3\text{In})/4$. The framework, built up from $M_2(\text{PO}_4)_3$ structural units, is isotypic with that of the monoclinic phases $\text{Li}_3M_2(\text{PO}_4)_3$ where $M = \text{In, Fe, Sc}$. The present structure differs from the $\text{Li}_3M_2(\text{PO}_4)_3$ structure in the distribution of the Li^+ cations; in particular, the partial occupation of a lithium site has not been encountered before.

Commentaire

Les conducteurs ioniques $A_xM_2(\text{PO}_4)_3$ ont un squelette structural tridimensionnel ménageant des tunnels inter-

connectés. Parmi eux les composés $\text{Li}_3M_2(\text{PO}_4)_3$ avec $M^{\text{III}} = \text{In, Fe, Sc}$ (Tran Qui & Hamdoune, 1987; Bykov *et al.*, 1990) présentent au moins deux variétés polymorphiques: monoclinique $P2_1/n$ à la température ambiante, type $\beta\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (Christidis, Rentzeperis, Kirfel & Will, 1983) et orthorhombique $Pbna$ à haute température, type $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ (Abrahams & Bernstein, 1966). Dans la phase monoclinique basse température, les 12 ions lithium par maille occupent totalement trois sites de multiplicité 4; il en résulte une faible conductivité ionique ($\sigma_{293\text{K}} \sim 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$) (Bykov *et al.*, 1990). Dans la phase orthorhombique haute température, la répartition des 12 ions lithium sur trois sites de multiplicité 8 entraîne une conductivité élevée ($\sigma_{573\text{K}} \sim 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$) (Bykov *et al.*, 1990).

Afin d'accroître la mobilité des ions Li^+ à la température ambiante dans la phase monoclinique $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$, nous avons diminué leur concentration en réalisant la substitution $\text{Li}^{\text{I}} + 0,5\text{In}^{\text{III}} = \square + 0,5\text{Nb}^{\text{V}}$. L'obtention de monocristaux du composé $\text{Li}_2\text{Nb}_{0,5}\text{In}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ nous a permis d'en déterminer sa structure cristalline pour une meilleure connaissance des facteurs influant sur la conductivité ionique des monophosphates à charpente tridimensionnelle.

La charpente structurale, isotype de celle des phases monocliniques $\text{Li}_3M_2(\text{PO}_4)_3$ avec $M = \text{In, Fe, Sc}$, est composée de tétraèdres PO_4 indépendants et d'octaèdres déformés indépendants MO_6 où M est un atome moyen $(\text{Nb} + 3\text{In})/4$. Trois tétraèdres PO_4 relient deux octaèdres MO_6 pour former un motif $M_2(\text{PO}_4)_3$. Ces motifs, orientés alternativement selon $[021]$ et $[0\bar{2}1]$ au sein de feuillettes parallèles à (001) , génèrent deux types de tunnels selon $[010]$, l'un à section pentagonale et l'autre hexagonale (Fig. 1). Tous les atomes du squelette structural $M_2(\text{PO}_4)_3$ admettent comme pseudo-symétries les opérations du groupe d'espace orthorhombique $Pbna$, en accord avec l'existence d'une transformation displacive $P2_1/n \rightarrow Pbna$ à l'échauffement, $P2_1/n$ étant sous-groupe de $Pbna$.

Chaque atome de lithium est situé dans un environnement oxygéné sensiblement tétraédrique (Tableau 2). Les huit atomes de lithium dans la maille sont distribués sur trois sites de multiplicité 4 qui constituent des groupements indépendants (Fig. 2). Contrairement au site $\text{Li}(3)$, les sites $\text{Li}(1)$ et $\text{Li}(2)$ sont partiellement occupés; les valeurs des taux d'occupation (respectivement 0,33 et 0,67) et de la courte distance $\text{Li}(1)\cdots\text{Li}(2) = 1,91 \text{ \AA}$ semblent interdire l'occupation simultanée de ces deux sites. Il doit donc en résulter, localement, soit l'existence de deux tétraèdres indépendants LiO_4 , soit la présence d'un groupement Li_2O_7 . On observe logiquement que les valeurs moyennes des distances $\text{Li}-\text{O}$ dans les tétraèdres LiO_4 se classent dans l'ordre inverse des taux d'occupation: $\text{Li}(1)-\text{O} = 2,09 > \text{Li}(2)-\text{O} = 2,08 > \text{Li}(3)-\text{O} = 2,05 \text{ \AA}$. De même les atomes d'oxygène $\text{O}(14)$, $\text{O}(24)$ et $\text{O}(34)$, constitutifs du tétraèdre plein $\text{Li}(3)\text{O}_4$, correspondent aux plus longues

liaisons P—O tandis que les atomes O(11), O(21) et O(31), non liés au lithium, correspondent à de courtes liaisons P—O.

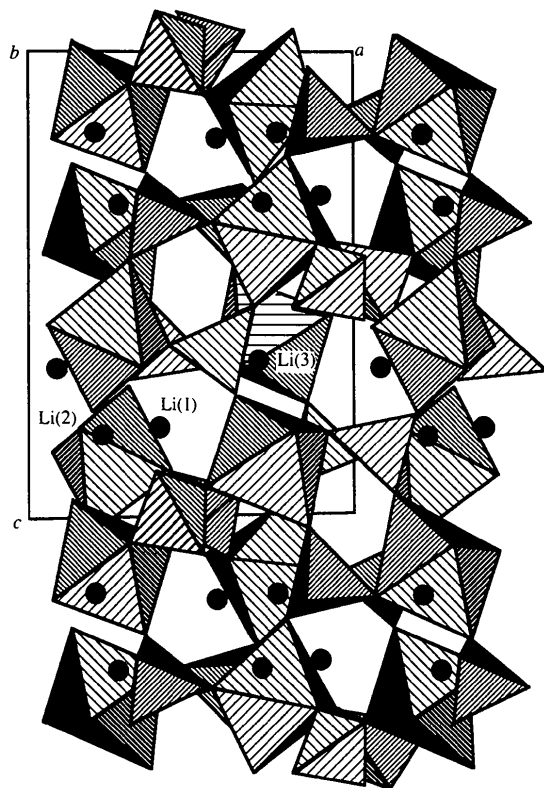


Fig. 1. Projection selon [010] de la structure de $\text{Li}_2\text{Nb}_{0,5}\text{In}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$.

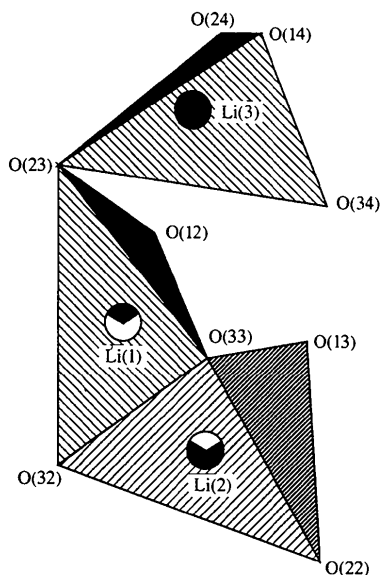


Fig. 2. Disposition relative des trois tétraèdres LiO_4 avec visualisation des taux d'occupation des sites lithium.

Le site Li(1) est localisé dans le tunnel à section pentagonale (Fig. 1). Chacun des tétraèdres $\text{Li}(2)\text{O}_4$ et $\text{Li}(3)\text{O}_4$ partage deux arêtes opposées avec deux octaèdres MO_6 appartenant à deux motifs $\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ d'orientations différentes ($[021]$ et $[0\bar{2}1]$). Il en résulte des enchaînements $-\text{Li}-\text{M}_2(\text{PO}_4)_3-\text{Li}-\text{M}_2(\text{PO}_4)_3-$ selon $[010]$ qui sont infinis avec Li(3) ou discontinus avec Li(2).

La différence entre $\text{Li}_2\text{Nb}_{0,5}\text{In}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ et les composés $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ avec $M = \text{Sc}, \text{Fe}, \text{In}$, à la température ambiante, réside dans la nature des sites occupés par les ions Li^+ : Li(1) et Li(3) sont communs aux deux structures. Ils sont totalement remplis dans les composés $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$; seul Li(3) est rempli dans le composé mixte niobium-indium. Li(2), partiellement occupé, n'existe que dans la phase présentement étudiée.

Par ailleurs, en dépit d'une différence importante de rayons ioniques ($r_{\text{In}^{3+}} = 0,80 > r_{\text{Nb}^{5+}} = 0,64 \text{ \AA}$) (Shannon, 1976), la maille du composé mixte niobium-indium présente un volume supérieur à celui du composé homologue à l'indium ($941,9 \text{ \AA}^3$ et $940,6 \text{ \AA}^3$ respectivement). Ces spécificités sont la conséquence d'une légère distorsion du squelette structural due à l'augmentation de sa covalence au niveau des liaisons Nb—O.

Partie expérimentale

La synthèse est réalisée dans l'état solide à partir du mélange broyé des quatre réactifs Li_2CO_3 , Nb_2O_5 , In_2O_3 et $\text{H}(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$ en proportions stoechiométriques. Après 12 h de chauffage à 623 K pour éliminer les produits volatils de décomposition, le mélange est finement broyé en mortier d'agate et pastillé. Le composé $\text{Li}_2\text{Nb}_{0,5}\text{In}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ est obtenu pur après un traitement thermique à l'air de 12 h à 1173 K dans un creuset de platine. Les cristaux sont obtenus par croissance en flux avec $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ comme fondant. Pour cela le mélange $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{Li}_2\text{Nb}_{0,5}\text{In}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ dans le rapport massique 1:4 est porté à 1473 K puis refroidi à une vitesse de 6 K h^{-1} jusqu'à 1173 K.

Données cristallines

$\text{Li}_2\text{Nb}_{0,5}\text{In}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$
 $M_r = 517,48$
 Monoclinique
 $P2_1/n$
 $a = 8,648 (2) \text{ \AA}$
 $b = 8,8428 (7) \text{ \AA}$
 $c = 12,316 (2) \text{ \AA}$
 $\beta = 90,13 (2)^\circ$
 $V = 941,9 (3) \text{ \AA}^3$
 $Z = 4$
 $D_x = 3,649 \text{ Mg m}^{-3}$
 $D_m = 3,59 (6) \text{ Mg m}^{-3}$
 D_m mesurée par pycnométrie

Mo $K\alpha$ radiation
 $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$
 Paramètres de la maille
 affinés à l'aide de 30
 réflexions
 $\theta = 4,6-13,8^\circ$
 $\mu = 4,767 \text{ mm}^{-1}$
 $T = 293 \text{ K}$
 Plaquette allongée
 $0,066 \times 0,031 \times 0,014 \text{ mm}$
 Incolore

Collection des données

Diffractionmètre Syntex
 Nicolet P3F
 Balayage $\theta/2\theta$

2884 réflexions observées
 $[F \geq 0]$
 $\theta_{\text{max}} = 30^\circ$

Correction d'absorption: $h = -12 \rightarrow 12$
analytique (de Meulenaer
& Tompa, 1965) $k = 0 \rightarrow 12$
 $T_{\min} = 0,851$, $T_{\max} =$
0,936 $l = 0 \rightarrow 17$
2884 réflexions mesurées 3 réflexions de référence
2884 réflexions mesurées toutes les 60
indépendantes réflexions
variation d'intensité: 1,5%

AffinementAffinement à partir des F $R = 0,0527$ $wR = 0,0525$ $S = 25,9$

2884 réflexions

182 paramètres

 $w = 1/\sigma(F)$ $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,002$ $\Delta\rho_{\max} = 0,76 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ $\Delta\rho_{\min} = -0,86 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ Correction d'extinction:
Becker & Coppens (1975)

Coefficient d'extinction:

 $g = 0,77 (7) \times 10^{-6}$ Facteurs de diffusion des
International Tables for
X-ray Crystallography
(1974, Tome IV)Tableau 1. *Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents (Å^2)*

$$U_{\text{eq}} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

	x	y	z	U_{eq}
Li(1)†	0,590 (3)	0,407 (5)	0,187 (2)	0,03 (2)
Li(2)†	0,771 (4)	0,285 (2)	0,170 (2)	0,07 (2)
Li(3)	0,213 (3)	0,789 (2)	0,170 (2)	0,08 (1)
M(1)‡	0,24491 (4)	0,46416 (4)	0,10693 (3)	0,0115 (2)
M(2)‡	0,74965 (4)	0,96076 (5)	0,10883 (3)	0,0137 (2)
P(1)	0,4567 (2)	0,7501 (2)	0,0008 (1)	0,0118 (6)
P(2)	0,1071 (2)	0,1083 (2)	0,1517 (1)	0,0107 (6)
P(3)	0,8943 (2)	0,6110 (2)	0,1526 (1)	0,0118 (6)
O(11)	0,5485 (6)	0,8305 (7)	0,0874 (4)	0,041 (3)
O(12)	0,4506 (5)	0,3647 (6)	0,0619 (4)	0,035 (3)
O(13)	0,6049 (6)	0,1426 (6)	0,0852 (4)	0,040 (3)
O(14)	0,3155 (5)	0,6798 (6)	0,0581 (5)	0,039 (3)
O(21)	0,1915 (8)	0,0568 (7)	0,0516 (5)	0,056 (4)
O(22)	0,9344 (5)	0,1170 (6)	0,1351 (5)	0,040 (3)
O(23)	0,1390 (6)	-0,0094 (5)	0,2390 (4)	0,037 (3)
O(24)	0,1659 (5)	0,2644 (5)	0,1886 (3)	0,018 (2)
O(31)	0,8683 (6)	0,5912 (6)	0,0321 (4)	0,033 (3)
O(32)	0,8028 (6)	0,4953 (6)	0,2188 (4)	0,031 (2)
O(33)	0,8520 (5)	0,7732 (5)	0,1865 (4)	0,024 (2)
O(34)	0,0671 (5)	0,5895 (6)	0,1794 (4)	0,031 (2)

† Taux d'occupation des sites Li(1)/Li(2): 0,33 (3)/0,67 (4). ‡ $M = (\text{Nb} + 3\text{In})/4$.

Tableau 2. *Paramètres géométriques (Å , °)*

M(1)—O(31 ¹)	2,030 (5)	P(2)—O(23)	1,521 (5)
M(1)—O(12)	2,062 (5)	P(2)—O(24)	1,539 (5)
M(1)—O(14)	2,091 (5)	P(3)—O(31)	1,511 (5)
M(1)—O(34)	2,097 (5)	P(3)—O(32)	1,530 (5)
M(1)—O(24)	2,146 (4)	P(3)—O(33)	1,538 (5)
M(1)—O(23 ⁱⁱ)	2,157 (5)	P(3)—O(34 ⁱⁱ)	1,542 (5)
M(2)—O(21 ¹)	2,047 (6)	Li(1)—O(12)	1,99 (3)
M(2)—O(13 ⁱⁱⁱ)	2,058 (5)	Li(1)—O(33 ⁱⁱⁱ)	2,02 (4)
M(2)—O(11)	2,103 (5)	Li(1)—O(32)	2,04 (3)

M(2)—O(33)	2,108 (5)	Li(1)—O(23 ⁱⁱ)	2,31 (4)
M(2)—O(22 ⁱⁱⁱ)	2,137 (5)	Li(2)—O(32)	1,97 (3)
M(2)—O(32 ^{iv})	2,193 (5)	Li(2)—O(33 ^{iv})	2,06 (3)
P(1)—O(11)	1,506 (5)	Li(2)—O(22)	2,09 (3)
P(1)—O(12 ¹)	1,508 (5)	Li(2)—O(13)	2,18 (3)
P(1)—O(13 ¹)	1,518 (6)	Li(3)—O(14)	1,90 (2)
P(1)—O(14)	1,542 (5)	Li(3)—O(24 ⁱⁱ)	2,04 (2)
P(2)—O(21)	1,505 (6)	Li(3)—O(23 ⁱⁱⁱ)	2,08 (2)
P(2)—O(22 ¹)	1,509 (5)	Li(3)—O(34)	2,17 (3)

104.4 < O—P—O < 113.6		O(13)—Li(2)—O(32)	141 (2)
O(33 ⁱⁱⁱ)—Li(1)—O(12)	130 (3)	O(22)—Li(2)—O(33 ⁱⁱⁱ)	119 (2)
O(32)—Li(1)—O(12)	140 (2)	O(13)—Li(2)—O(33 ⁱⁱⁱ)	92 (2)
O(23 ⁱⁱ)—Li(1)—O(12)	81 (1)	O(13)—Li(2)—O(22)	86,3 (8)
O(32)—Li(1)—O(33 ⁱⁱⁱ)	82 (1)	O(24 ⁱⁱ)—Li(3)—O(14)	109 (1)
O(23 ⁱⁱ)—Li(1)—O(33 ⁱⁱⁱ)	95 (2)	O(23 ⁱⁱⁱ)—Li(3)—O(14)	151 (2)
O(23 ⁱⁱ)—Li(1)—O(32)	125 (2)	O(34)—Li(3)—O(14)	84,3 (9)
O(33 ^{iv})—Li(2)—O(32)	82,0 (9)	O(23 ⁱⁱⁱ)—Li(3)—O(24 ⁱⁱ)	84,1 (7)
O(22)—Li(2)—O(32)	130 (2)	O(34)—Li(3)—O(24 ⁱⁱ)	99,5 (9)
		O(34)—Li(3)—O(23 ⁱⁱⁱ)	120 (2)

Codes de symétrie: (i) $1 - x, 1 - y, -z$; (ii) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$; (iii) $x, 1 + y, z$; (iv) $\frac{3}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$; (v) $x - 1, y, z$; (vi) $1 + x, y, z$; (vii) $\frac{3}{2} - x, y - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z$.

Résolution de la structure: *LSAM* (Germain, Main & Woolfson, 1971). Affinement de la structure: *ORXFLS* (Busing, 1971) modifié par P. Laruelle. Tracé des figures: *MOLVIEW* (Cense, 1990). Calcul des distances interatomiques et des angles interliaisons: *ORFFE* (Busing, Martin & Levy, 1964).

Les auteurs remercient A. Mazurier (Laboratoire de Physique de la Faculté des Sciences pharmaceutiques et biologiques de Paris) qui a réalisé l'enregistrement des intensités diffractées.

Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées aux archives de l'UIUC (Référence: DU1158). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Managing Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Références

- Abrahams, S. C. & Bernstein, J. L. (1966). *J. Chem. Phys.* **45**, 2745–2752.
- Becker, P. J. & Coppens, P. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, 417–425.
- Busing, W. R. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 683–684.
- Busing, W. R., Martin, K. O. & Levy, H. A. (1964). *ORFFE*. Rapport ORNL-TM-306. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
- Bykov, A. B., Chirkin, A. P., Demyanets, L. N., Doronin, S. N., Genkina, E. A., Ivanov-Shits, A. K., Kondratyuk, I. P., Maksimov, B. A., Mel'nikov, O. K., Muradyan, L. N., Simonov, V. I. & Timofeeva, V. A. (1990). *Solid State Ionics*, **38**, 31–52.
- Cense, J. M. (1990). *Stud. Phys. Theor. Chem.* **71**, 763–766.
- Christidis, P. C., Rentzeperis, P. J., Kirfel, A. & Will, G. (1983). *Z. Kristallogr.* **164**, 219–236.
- Germain, G., Main, P. & Woolfson, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- Meulenaer, J. de & Tompa, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.
- Shannon, R. D. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 751–767.
- Tran Qui, D. & Hamdoun, S. (1987). *Acta Cryst.* **C43**, 397–399.